

PAT-NO: JP02001015251A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001015251 A  
TITLE: COMPLEX LAYER CERAMIC HEATER  
AND ITS MANUFACTURE  
PUBN-DATE: January 19, 2001

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
COUNTRY  
KANO, MASAKI N/A  
HIRATA, KAZUTO N/A  
KUROSAWA, YUKIO N/A

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME  
COUNTRY  
SHIN ETSU CHEM CO LTD N/A

APPL-NO: JP11184546

APPL-DATE: June 30, 1999

INT-CL (IPC): H05B003/14, C04B035/52 , C23C016/30

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a complex layer

ceramic heater having a long lifetime formed by roughing the surface of a pyrolytic graphite heat emission layer without using a surface roughing process to heighten the anchor effect involving no risk that a protection layer formed on the heat emission layer exfoliates while the heater is in service.

SOLUTION: A complex layer ceramic heater of resistance heating type is formed in consolidated structure such that a heat emission layer consisting of pyrolytic graphite is joined with the surface of a supporting base board consisting at least of ceramics and a protection layer of the same material as the supporting board is formed covering the heat emission layer, wherein the pyrolytic graphite contains boron carbide between 0.001-30 wt.% in the boron concentration.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-15251

(P2001-15251A)

(43)公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 05 B 3/14  
C 04 B 35/52  
C 23 C 16/30

識別記号

F I

テ-ヤ-ト\*(参考)

H 05 B 3/14  
C 23 C 16/30  
C 04 B 35/54

F 3 K 0 9 2  
4 G 0 3 2  
B 4 K 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-184546

(22)出願日

平成11年6月30日 (1999.6.30)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 犀野 正樹

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化  
学工業株式会社精密機能材料研究所内

(72)発明者 平田 和人

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化  
学工業株式会社群馬事業所内

(74)代理人 100102532

弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】複層セラミックスヒータおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】熱分解グラファイト発熱層の表面を荒らしてアンカー効果を高める粗面化処理を施すことなく粗面化し、かつヒータ使用中に発熱層の上に形成した保護層が剥れることのない長寿命の複層セラミックスヒータを提供する。

【解決手段】少なくともセラミックスからなる支持基板の表面に、熱分解グラファイトからなる発熱層を接合し、さらに発熱層を覆って支持基板と同じ材質の保護層を形成した一体型の抵抗加熱式の複層セラミックスヒータにおいて、該熱分解グラファイト中に炭化ホウ素がホウ素濃度として0.001重量%以上30重量%以下の範囲で混在していることを特徴とする複層セラミックスヒータ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともセラミックスからなる支持基板の表面に、熱分解グラファイトからなる発熱層を接合し、さらに発熱層を覆って支持基板と同じ材質の保護層を形成した一体型の抵抗加熱式の複層セラミックスヒータにおいて、該熱分解グラファイト中に炭化ホウ素がホウ素濃度として0.001重量%以上30重量%以下の範囲で混在していることを特徴とする複層セラミックスヒータ。

【請求項2】 前記発熱層の表面粗さの凹凸の平均間隔Smが $2\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、最大高さRyが $3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載した複層セラミックスヒータ。

【請求項3】 前記支持基板および保護層を形成するセラミックスが、窒化アルミニウム(A1N)、窒化ホウ素(BN)、A1NとBNの複合体、熱分解窒化ホウ素(PBN)、 $\text{SiO}_2$ の内から選択される1種であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載した複層セラミックスヒータ。

【請求項4】 前記支持基板、保護層および発熱層が、熱化学気相蒸着法で製造されたものであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載した複層セラミックスヒータ。

【請求項5】 少なくともセラミックスからなる支持基板の表面に、主成分が熱分解グラファイトからなる発熱層を接合し、さらに発熱層を覆って支持基板と同じ材質の保護層を形成する一体型の抵抗加熱式の複層セラミックスヒータの製造方法において、前記発熱層を、該発熱層の原料として三塩化ホウ素( $\text{BCl}_3$ )、三フッ化ホウ素( $\text{BF}_3$ )の少なくとも1種と炭化水素を用いて熱化学気相蒸着法により製造することを特徴とする複層セラミックスヒータの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイスまたは光デバイス製造プロセス等における熱処理工程に使用される複層セラミックスヒータに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体プロセスや光プロセスに使用される抵抗加熱式ヒータとしては、アルミナ、窒化アルミニウム、ジルコニア、窒化ホウ素等の焼結セラミックスからなる支持基板に、発熱体としてモリブデン、タンゲステン等の高融点金属の線材や箔を巻き付けるか、接着し、その上に電気絶縁性セラミックス板を載せたものが用いられてきた。また、これを改良したものとしては、電気絶縁性セラミックス支持基板の上に導電性セラミックスの発熱層を設け、その上に、電気絶縁性セラミックスの被覆を施した抵抗加熱式セラミックスヒータが開発され、絶縁性、耐食性を向上させている。

【0003】通常、セラミックス支持基板には、原料粉

体に焼結助剤を添加して焼結した焼結体が使用されている。しかし、焼結助剤が添加されているため、加熱時の不純物汚染や耐食性の低下が懸念される。さらに、焼結体であるため耐熱衝撃性という点でも問題であり、特に大型になれば、焼結性の不均一から発生する基材の割れ等が懸念され、急激な昇降温を必要とするプロセスには適用できないという問題があった。

【0004】そこで、熱化学気相蒸着法(以下、熱CVD法ということがある)によって成膜された熱分解窒化ホウ素(以下、PBNということがある)からなる支持基板の表面に熱CVD法によって成膜された熱分解グラファイト(以下、PGということがある)からなる発熱層が支持基板の表面に接合され、さらに発熱層の上に支持基板と同じ材質の緻密な層状の保護層によって覆われた一体型の抵抗加熱式の複層セラミックスヒータが開発され、高純度で化学的に安定な熱衝撃に強いヒータとして、急速な昇降温を必要とする様々な分野、特に半導体ウエーハ等を1枚づつ処理する枚葉式であって、温度を段階的に変えて処理する連続プロセス等において幅広く使用されている。

【0005】また、この複層セラミックスヒータの構成部材は、全て熱CVD法で作製されているために、粉末を焼結してつくる焼結体セラミックスに見られるような粒界は存在せず、緻密でガスを吸収せず、従って脱ガスしないので、真空中プロセスで真空度に影響を与えないヒータとしても使用が拡大している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この発熱層である熱分解グラファイトの生成直後の表面は非常に平滑であるため、その上にさらに保護層を接合した場合、その保護層がヒータの使用中に剥れててしまうという問題がある。これは、例えば発熱層のPGと保護層のPBNとの間には殆ど化学的な結合が期待できないためであって、剥れないように密着性を高めるためにはアンカー効果を付与しなければならない。そのためには熱分解グラファイト生成直後の表面に研削等の粗面化処理を施してから、保護層を接合させなければならなかった。つまり、熱分解グラファイトの表面を荒らしてアンカー効果を高める処理が必要であり、その分、生産性が低く、コストが割高となっていた。

【0007】そこで本発明は、このような問題点を解決するためになされたもので、発熱層である熱分解グラファイトの表面を荒らしてアンカー効果を高める粗面化処理を施すことなく粗面化することができ、かつヒータの使用中に保護層が剥れることのない長寿命の複層セラミックスヒータを提供し、半導体プロセスの操業の安定化を図ることを主な目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、本発明の請求項1に記載した発明は、少なく

ともセラミックスからなる支持基板の表面に、熱分解グラファイトからなる発熱層を接合し、さらに発熱層を覆って支持基板と同じ材質の保護層を形成した一体型の抵抗加熱式の複層セラミックスヒータにおいて、該熱分解グラファイト中に炭化ホウ素がホウ素濃度として0.01重量%以上30重量%以下の範囲で混在していることを特徴とする複層セラミックスヒータである。

【0009】このように、発熱層である熱分解グラファイト中に炭化ホウ素をホウ素濃度として0.001重量%以上30重量%以下の範囲内に制御して混在させることにより、生成直後の炭化ホウ素混在熱分解グラファイト層の表面に微小な凹凸が形成されて、粗面化処理なしでアンカー効果を発揮する表面が形成される。従って、その上に形成された保護層はアンカー効果により良好に密着、接合し、ヒータ使用中に保護層が剥れるようなことは殆どなくなり、寿命の長い複層セラミックスヒータとすることができます。

【0010】この場合、請求項2に記載したように、発熱層の表面粗さの凹凸の平均間隔Smが2μm以上100μm以下、最大高さRyが3μm以上30μm以下であることが好ましい。

【0011】このような範囲内に炭化ホウ素混在熱分解グラファイト発熱層の表面粗さを制御すれば、発熱層の表面はアンカー効果を現すように確実に粗面化されており、その上に形成される保護層はアンカー効果により密着し、ヒータ使用中に保護層が剥離してヒータが劣化したり、剥れた保護層が不純物汚染源となるようなことは殆どなくなり、寿命の長いものとすることができます。

【0012】そして請求項3に記載したように、支持基板および保護層を形成するセラミックスを、窒化アルミニウム(AlN)、窒化ホウ素(BN)、AlNとBNの複合体、熱分解窒化ホウ素(PBN)、SiO<sub>2</sub>の内から選択される1種とすることができます。

【0013】これらの材質で支持基板および保護層を形成すると、高純度で耐熱性が優れると共に炭化ホウ素混在熱分解グラファイト発熱層との密着性に優れ、特にヒータ使用中に保護層が剥離するようなことは起こらず、耐久性の高いヒータとすることができます。

【0014】さらに、本発明の請求項4に記載した発明では、支持基板、保護層および発熱層が、熱化学気相蒸着法で製造されたものとした。このように、支持基板、保護層および発熱層の各薄膜層を化学気相蒸着法により合成すると、高純度、高密度で、寸法精度に優れた物を作ることができ、耐熱性、化学的安定性、相互の密着性に優れ、絶縁不良や剥離の極めて少ない長寿命の複層セラミックスヒータとすることができます。

【0015】次に本発明の請求項5に記載した発明は、少なくともセラミックスからなる支持基板の表面に、主成分が熱分解グラファイトからなる発熱層を接合し、さらに発熱層を覆って支持基板と同じ材質の保護層を形成

する一体型の抵抗加熱式の複層セラミックスヒータの製造方法において、前記発熱層を、該発熱層の原料として三塩化ホウ素(BCl<sub>3</sub>)、三フッ化ホウ素(BF<sub>3</sub>)の少なくとも1種と炭化水素を用いて熱化学気相蒸着法により製造することを特徴とする複層セラミックスヒータの製造方法である。

【0016】このように、発熱層の原料としてBCl<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>の少なくとも1種と炭化水素、例えばメタンガスを用いて熱CVD法により炭化ホウ素混在熱分解グラファイト発熱層を支持基板上に成膜すれば、発熱層表面にアンカー効果のある粗面が生成し、この上に形成される保護層はアンカー効果によりよく密着し、ヒータ使用中に保護層が剥離することはなくなると共に、耐酸化性に優れ、長期間安定化した複層セラミックスヒータを製造することができる。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明者等は、複層セラミックスヒータの絶縁保護層がヒータ使用中にしばしば剥離して異物や汚染物質となり、これらが例えば熱処理中の半導体ウェーハを汚染するような事態を回避するには、発熱層の表面と保護層裏面との間の密着性を改善する必要があり、そのためには発熱層の熱分解グラファイトを改質すればよいことに想到し、諸条件を精査して本発明を完成させたものである。

【0018】本発明の最大の特徴は、少なくともセラミックスからなる支持基板の表面に、熱分解グラファイトからなる発熱層を接合し、さらに発熱層を覆って支持基板と同じ材質の保護層を形成した一体型の抵抗加熱式の複層セラミックスヒータにおいて、発熱層を構成する熱分解グラファイト中に炭化ホウ素がホウ素濃度として0.001重量%以上30重量%以下の範囲内に混在するようにしたことである。

【0019】このように、セラミックス支持基板上に、炭化ホウ素がB濃度として0.001～30重量%の範囲で混在する熱分解グラファイトを堆積させると、生成直後の表面に微小な凹凸が形成されて、粗面化処理なしでアンカー効果のある表面が形成される。従って、この粗面化された炭化ホウ素含有熱分解グラファイト発熱層の表面上に保護層を形成させれば、アンカー効果によってよく密着、接合し、ヒータ使用中に保護層が剥離することは殆ど無くなり、長寿命の複層セラミックスヒータとすることができます。

【0020】この熱分解グラファイト中に混在する炭化ホウ素が、B濃度で0.001重量%未満では発熱層表面上の凹凸が小さくアンカー効果は期待できない。また、30重量%を超えると凹凸の高さが大きくなり過ぎて発熱層に亀裂が発生してしまうので好ましくない。

【0021】また、この炭化ホウ素混在熱分解グラフ

イト発熱体は、耐酸化性が向上し、通常の熱分解グラファイトの酸化開始温度が800°C程度であるのに比べて、900°Cから酸化が始まるようになる。1000°Cではヒータ寿命が6~25倍と飛躍的に向上するという有利性も確認された。

【0022】この炭化ホウ素含有PG発熱層の表面粗さについては、凹凸の平均間隔Smが2μm以上100μm以下(0.002mm以上0.1mm以下)、最大高さRyが3μm以上30μm以下の範囲が好ましく、これによってアンカー効果を充分發揮することができる。従って、この範囲の凹凸を有する発熱層の表面上に保護層を形成すれば、アンカー効果によって充分に密着し、ヒータ使用時に保護層が剥離するようなことは起らない。

【0023】Smが2μm未満、Ryが3μm未満では発熱層表面上の凹凸が小さくてアンカー効果が小さくなってしまう。Smが100μmを超え、Ryが30μmを超えると凹凸が大きくなり過ぎて発熱層に亀裂を生じる恐れがあるので、前記範囲内とするのが好ましい。

【0024】本発明では、複層セラミックスヒータを構成する部材の内、支持基板および保護層を形成するセラミックスは、窒化アルミニウム(A1N)、窒化ホウ素(BN)、A1NとBNの複合体、熱分解窒化ホウ素(PBN)、SiO<sub>2</sub>の内から選択される1種とするのが好ましく、いずれも炭化ホウ素混在熱分解グラファイト発熱層との密着性に優れ、特にヒータ使用中に保護層が剥離するようなことは起こらず、耐久性の高いヒータと/orすることができる。しかも、このような材質であれば、汎用性もあり、安価であり、耐熱性にも優れたものとなる。

【0025】本実施形態における複層セラミックスヒータ\*

0、0.0008、0.0013、0.006、0.03、0.1  
、0.4、2、6、18、30、35。

【0028】ここで、基板の端材の一部をサンプルとしてX線回折装置で定性分析を行った結果、炭化ホウ素の(104)面、(021)面の回折ピークが現れ、炭化ホウ素がB<sub>4</sub>Cとして生成していることを確認した。また、表面粗さを触針式表面粗さ測定器を用いて測定し、凹凸の平均間隔Smと最大高さRyを求めた。

【0029】次いで、熱分解グラファイト表面を粗面化処理せずにアンモニアと三塩化ホウ素とを100Torrの圧力下に1900°Cで反応させて、厚さ100μmの熱分解窒化ホウ素製保護層を堆積させ、直徑60mm

\* とは、これを構成する支持基板、保護層および発熱層のいずれもが、熱化学気相蒸着法(熱CVD法)により製造されたものである。熱CVD法によれば、均一で、高純度、高密度の蒸着層が得られ、寸法精度に優れた物を作ることができる。本発明では特に発熱層のPGにBを添加してB<sub>4</sub>C混在PGに改質したことにより、保護層の密着性を高め、耐酸化性を向上させると共に絶縁不良や剥離の極めて少ない長寿命の複層セラミックスヒータとすることができます。

【0026】本発明のB<sub>4</sub>C混在PG発熱層は、その原料として、三塩化ホウ素(BCl<sub>3</sub>)、三フッ化ホウ素(BF<sub>3</sub>)の少なくとも1種と炭化水素例えはメタンガスを用いて熱CVD法により製造することができる。このように原料ガスにホウ素含有化合物を入れ、その比率を変えることにより、所望のB濃度の炭化ホウ素混在熱分解グラファイト発熱層を熱CVD法で作製することができる。

#### 【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例および比較例)先ずCVD法により、アンモニア(NH<sub>3</sub>)と三塩化ホウ素(BCl<sub>3</sub>)とを100Torrの圧力下に1900°Cで反応させて厚さ1mmの熱分解窒化ホウ素(PBN)製基板を作製した。次にメタンガス(CH<sub>4</sub>)とBCl<sub>3</sub>の割合を変化させて、1500°C、50Torrの条件下で熱分解して厚さ100μmの炭化ホウ素が種々の割合で混在した12種類の熱分解グラファイト層を形成し、これを発熱層パターンに加工した。PG中B濃度(重量%)は、次の12水準とした。

30

0、0.0008、0.0013、0.006、0.03、0.1  
、0.4、2、6、18、30、35。

※m、厚さ1.2mmの複層セラミックスヒータを作製した。

【0030】そして、これらPG発熱層のB濃度を変えた12種類の複層セラミックスヒータについて、200°Cから1200°Cまでの10000回の繰り返しヒートサイクル試験を行った。その結果をまとめて表1に示した。

#### 【0031】

#### 【表1】

項目 例No.	PG中のホウ素濃度 (重量%)	表面粗さ		ヒートサイクルの結果 (200~1200°C × 10000回)
		凹凸平均間隔 Sm (mm)	最大高さ Ry (μm)	
比較例 1	0	0.12	2	保護層剥離
比較例 2	0.0008	0.15	2	保護層剥離
実施例 1	0.0013	0.10	3	良好
実施例 2	0.006	0.04	4	良好
実施例 3	0.03	0.005	6	良好
実施例 4	0.1	0.002	8	良好
実施例 5	0.4	0.01	10	良好
実施例 6	2	0.04	15	良好
実施例 7	6	0.05	20	良好
実施例 8	18	0.07	25	良好
実施例 9	30	0.09	30	良好
比較例 3	35	0.12	38	発熱層に亀裂

【0032】この結果を見ると、熱分解グラファイト中にホウ素として0.001重量%以上、30重量%以下の範囲の炭化ホウ素を混在させることにより、PBN保護層が剥離することなく昇降温可能となり、生成直後のB<sub>4</sub>C混在熱分解グラファイト層表面にアンカー効果が付与されていることが確認された。そして、このアンカ一効果のある発熱層表面を表面粗さで表すと、凹凸の平均間隔Smで2μm以上100μm以下、最大高さRyで3μm以上30μm以下となる。

【0033】このアンカ一効果のある発熱層表面について、ホウ素濃度が2重量%の複層セラミックスヒータ(実施例6)の断面を实体顕微鏡で観察した図を図1に示す。炭化ホウ素が混在した熱分解グラファイトの生成直後の表面に、微小な凹凸が形成されて、粗面化処理なしでアンカ一効果のある表面が形成され、PBN保護層の熱分解窒化ホウ素が強固に密着して接合しているのが判る。

【0034】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0035】例えば、本発明の適用にあっては、CVD\*50

\*装置における半導体ウェーハの加熱ヒータとして好適とされるが、本発明はこのような例に限定されるものではなく、真空蒸着、イオンプレーティング等の半導体装置等の加熱ヒータとして有効に使用される。

#### 【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、発熱層を形成する熱分解グラファイト中にホウ素重量で0.001~30重量%の範囲の炭化ホウ素を混在させることにより生成直後の表面にアンカ一効果のある微小な凹凸が形成されるので、従来のように表面を荒らしてアンカ一効果を高める粗面化処理を省略することができると共に、ヒータの耐酸化性も向上し、長期間安定して使用できる複層セラミックスヒータを供給することができる。従って複層セラミックスヒータの生産性の向上を図り、コストを改善することができると共に半導体プロセスの操業の安定化を図ることができる。また、本発明の複層セラミックスヒータは、その性能とコストの両方に優れた薄型で低熱容量の急速昇降温可能なヒータであり、このヒータが適用される半導体装置は、その反応室を小型に設計できるため、経済性に優れたものとなる。

#### 【図面の簡単な説明】

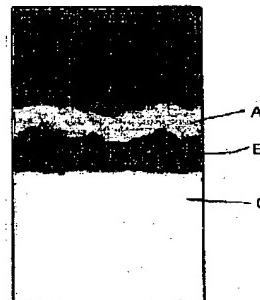
【図1】本発明の複層セラミックスヒータの断面構造を観察した図面である。

【符号の説明】

A…PBN保護層、B…炭化ホウ素混在熱分解グラフ

AIT発熱層、C…PBN支持基板。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 黒澤 幸夫

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化  
学工業株式会社群馬事業所内

F ターム(参考) 3K092 PP20 QA05 QB15 QB30 QB62  
 QB78 RF03 RF11 RF17 RF22  
 RF26 RF27 TT31 VV40  
 4G032 AA04 AA34 BA04 GA00  
 4K030 AA03 AA04 AA09 BA27 BA36  
 BB03 CA05 FA10 JA06 LA11